PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 52133091 A

(43) Date of publication of application: 08 . 11 . 77

(51) Int. CI

C09K 11/46

H01J 1/63

H01J 17/48

H01J 61/44

(21) Application number: 51049438

(22) Date of filing: 30 . 04 . 76

(71) Applicant:

DAINIPPON TORYO CO

LTD NIPPON HOSO KYOKAI

<NHK>

(72) Inventor:

TAKAHASHI KOICHI NARITA KINICHIRO KAGAMI AKIYUKI MIMURA YOSHIYUKI HASE TAKASHI KOIKE YOSHIO TOYONAGA TAKAYA

KOJIMA TAKEHIRO

(54) GAS DISCHARGE LUMINOUS ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel luminous element with high total efficiency by sealing gas having a discharge radiation spectrum in a region of wavelength shorter

than 200 nm such as Ar and a Tb-activated borate fluorescent substance of specified composition with high radiation efficiency and luminance along with discharge electrodes into a container.

COPYRIGHT: (C)1977,JPO&Japio

19日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52—133091

©Int. Cl². C 09 K 11/46 H 01 J 1/63 H 01 J 17/48 H 01 J 61/44 13(9) C 112 99 G 5 93 D 312 庁内整理番号 6575—4A 7520—54 7135—51

❸公開 昭和52年(1977)11月8日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 11 頁)

匈気体放電発光素子

创特

願 昭51-49438

②出 願 昭51(1976)4月30日

⑩発 明 者 髙橋宏一

小田原市西大友62-5

同 成田欽一郎

茅ケ崎市東海岸北5-9-6

同 鏡味昭行

神奈川県中郡二宮町川匂85-5

同 三村義行

茅ケ崎市出口町7-77

⑫発 明 者 長谷堯

藤沢市藤沢3640-28

同 小池純郎

東京都世田谷区砧一丁目10番11 号 日本放送協会総合技術研究

所内

⑪出 願 人 大日本塗料株式会社

大阪市此花区西九条6丁目1番

124号

個代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

最終頁に続く

明 絀 離

1 発明の名称 気体放電発光素子

2 特許請求の範囲

(1) 200 mm より短かい波長領域に放電放射スペクトルを有するガスと、組成式が

 $(M_1 = z, Bz)_1 = yTby_2 U_3$

(们 しょおよび:はそれぞれ 0.0 0 3 \leq y \leq 0.1 および 0.2 5 \leq z \leq 0.7 5 左る条件を 満たす数であり、MはY、G d、L a、 L u、 S c および L n の 9 ちの L なくとも 1 つである)

で表わされるテルビウム付活硼酸塩漿光体 とを容器内に必能電優とともに對入してなる気体放電発光業子。

(2) 前記組成式のyおよび:がそれぞれ
 0.015≤y≤0.05および0.35≤:≤
 0.70なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の気体放電 発光素子。

(3) 前記組成式のMがYおよびひょのうちの 少なくとも1つであることを特敵とする特 許静求の範囲第1項もしくは第2項の気体 が電発光素子。

3,1

- (4) 前記組成式の40 が L a であることを 特徴とする 特許請求の 範囲 第 1 項もしく は 第 2 項の 気体 放電 発光素子。
- (5) 前記組成式のMがひゃであることを特徴とする特許静求の範囲第1項もしくは第2項の気体が電発光器子。
- (6) 前配組成式のMがScであることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項の気体が電発光案子。
- (7) 前記組成式のMがJnであることを特徴とする特許翻求の範囲第1項もしくは第2項の気体放電発光素子。
- (8) 200 nm より短かい被長領域に別電別 射スペクトルを有するガスが単体ガスであ ることを特徴とする特許請求の範囲第1項 もしくは第2項の気体版電発光率子。

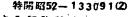


- (9) 単体ガスがアルゴンであることを特徴と する特許請求の範囲第8項の気体放電発光 素子。
- (0) 単体ガスがクリプトンであることを特徴とする特許請求の範囲第8項の気体放電発光索子。
- (11) 単体ガスがキセノンであることを特徴と する特許請求の範囲第8項の気体放電発光 素子。
- (2) 200 mm より短かい液長領域に放電放射スペクトルを有するガスが混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項の気体放電発光素子。
- (3) 混合ガスがヘリウムーキセノン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第12項の気体放電発光素子。
- (4) 混合ガスがネォンーキセノン混合ガスであることを特徴とする特許財水の範囲第1 2 項の気体放電発光素子。
- 66 混合ガスがアルゴンーキセノン混合ガス



3発明の詳細な説明

本発明は新規な気体放電発光素子、さらに間になる気体放電によって200mmより短かい放長領域に放射される真空紫外線を主な励起してを光体を励起してを発色されるのでは立るでは、のではロランプ状の小型光源あるいは文字、図形を含む画像の表示パネル等に使用される気体放電発光素子に関する。



であることを特徴とする特許請求の範囲第 12項の気体放電発光素子。

(b6) 混合ガスがヘリウム-クリブトン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第12項の気体放電発光素子。



髙い圧力を必要とするため、例えば15℃で は10-3 Torr以下、40℃でも10-2 Torr 以下の飽和蒸気圧しかもち得ない水銀とアル ゴンガスの混合気体を用いても、水銀気体原 子の含有比がきわめて低く、その放射は有効 に利用し得ない。との放射を有効に利用する ためには放電素子をヒーター等で加熱し、水 銀の蒸気圧を増加させる必要があるが、加熱 のための電力を要するし、例えば大画面の画 像表示パネルではヒートパネルになつてしま う等あまり実用的でない。また公害防止の面 からも多量に水銀を用いる事は好ましくない。 従つて通常とのような放電素子には常温で数 10~数10010110円 の圧力が容易に得られ る希ガスおよび水素、窒素あるいはこれらの 適当な混合ガスを封入し、その放電放射を利 用する場合が多かつた。前記単体あるいは混 合ガス中での放電によつて放射される紫外線 は200 mm より短かい波長領域の、いわゆ る真空紫外領域に強い放射スペクトルを有す

塑

が

特開取52-133091(3)

る場合が多い。

従来200 nm 以下の紫外線励起下で緑色発光を示し、画像表示パネル等の気体放電発光素子に用いられてきた螢光体としてマンガン付活建製亜鉛螢光体(8n2 ~c4:24n)が良く知られている。本発明者等は前配

2 n2 Si U4: Mn 磁光体とは別の200 nm 以下の紫外線励起下で緑色発光を示す磁光体を得るために種々の実験を行なつてきた。その結果、テルビウム付活硼酸塩螢光体が良い発光特性を示すことを見出した。この螢光体は放射効率〔発光強度(ワット)/励起強度(ワット)〕が200 nm 以下でかなり大きく、この螢光体を用いた気体放電発光素子は総合効率もよい。

本発明は200mm 以下の真空繋外領域での放射効率が高く、輝度の高い螢光体を用いた総合効率の高い気体放電発光素子を提供することを目的とするものである。

本発明の気体放電発光素子は、その組成式



されたものであり、本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

以下本発明を更に詳しく説明する。

先ず、気体中のグロー放電によつて放射される真空紫外線の中で特に放射強度が高いと されている放射の放長を第1表に示す。 $(M_{1-g}, B_{g})_{1-y} T_{by}_{2} O_{3}$

で表わされるテルビウム付活硼酸塩袋光体を使用したもので、この螢光体は125 mm から180 mm にかけて高い励起効率を有する。したがつて、この螢光体を用いた本発明の気体放電発光素子は放射効率が高いから、例えば画像表示パネルにおける白色の輝度、放射効率を高めることができる。

テルビウム付活硼酸塩螢光体が陰極線励起下で高効率の発光を示すことは従来より知られていたが、この螢光体が上配組成をとる時、真空紫外線励起下における放射効率が高いと

雪うことは本発明者等によつてはじめて見出



第 1 表

ガス	紫外領域の強い放射の波長(****)
水素	121.6 , 161.6, 160中心に多数
	ライン
ヘリウム	58.4 , 59.2 , 58~110連続
窒素	100~150多数ライン
ネオン.	73.6 . 74.3 , 74~100連続
アルゴン	104.8 , 106.7 , 1 0 5~1 5 5 連続
クリプトン	116.5 . 123.6, 125~180連続
キセノン	129.6 , 147.0, 1 4 8~2 0 0 連続

これに対して本発明の気体放電発光素子に用いられるテルビウム付活硼酸塩蟹光体の励起スペクトルを第1図に示す。第1図において曲線a、b、c およびd はそれぞれその組成が $((Y_{0+4}, Y_{0+6})_{0.9}, Y_0^T b_{0,0})_2$ $(Y_0$



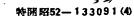
[(110.4, 180.6)0.9, 1100.03]2 02 で表わされ るテルビウム付活硼酸塩盤光体の励起スペク トルである。励起スペクトルに真空紫外線分 光器により測定したもので、縦軸の相対発光 強度はサリチル酸ソーダ粉末の発光強度との 比を示したものである。第1図から明らかな ように、テルビウム付活硼酸塩螢光体の励起 特性は、200 mm 以下の真空紫外領域、特 化125 nm 付近から180 nm 付近にかけ て顕著に優れていることがわかる。

第1表と第1図から特に水素、窒素、アル ゴン、クリプトン、キセノンそれぞれの単体 ガスのグロー放電による放射と、テルビウム 付活硼酸塩螢光体の組合せが好適であるのが わかる。実際に気体放電発光素子に使用する 封入ガスは単体ガスでもよいが、放電開始電 圧、放電電圧、放電の安定性、紫外線放射の 効率などから混合ガスを用いることが多い。 下記第2要はテルビウム付活硼酸塩螢光体に 好適な混合ガスを紫外線放射に主として寄与



ţ	2	表

第 2	表
紫外線放射に 主として寄与 するガス	混合ガス
アルゴン	ヘリウム+アルゴン
クリプトン	ヘリウム+クリプトン、 ネオン+クリプトン アルゴン+クリプトン、 ヘリウム+アルゴン+クリプトン
キセノン	ヘリウム+キセノン、 ネオン+キセノン アルゴン+キセノン、 ヘリウム+アルゴン+キセノン
水紫	アルゴン+ 水素、 ヘリウム+水素 ネオン+水素
翠 素	ヘリウム+留案、 アルゴン+窒素



するガス別に例示したものである。第2次には 主として2種類のガスの混合を例示したが、さ らに200 nm よりも短かい放長の紫外線を有 効に放射する3種類あるいはそれ以上のガスの 組合せを使りことができることは言うまでもな



第3 表は各種気体を封入した気体放電セル に、従来公知の Zn2 Si Ui : Mn 螢光体と、そ の組成がそれぞれ [(Yo,4,Bo,6)0,9,Too,03]2 Oz . { [(Yo.s , Gdo.s)0.4 Bo.6]0.9 7 T bo.0 3 }2 Cz, [(L *0.4 , B0.6)0.9 7 T b0.0 3]2 U2 \$ 1 U [(Yo,,,Bo,,)0.95 7 60.05]2 03 で扱わされる テルビウム付活硼酸塩餐光体のそれぞれを組 合せた場合の放射効率の比較測定結果を示す。 実験に用いた気体放電発光素子は第2図のよ うな構造で、上記線色発光盤光体 25を中間 シート24のセル盤にそれぞれ運布し、セル 空間にヘリウム、アルゴン、ネオン、クリブ トン、キセノン、水素、窒素等の気体を所定 の全圧力、圧力比で封入する。陽極22と陰 極23との間に直流電圧を印加し、生ずるグ ロー放電により発生する紫外線で螢光体25 を励起発光せしめ、この発光を前面ガラス。 21に近接して置かれた測光系(図示せず) により測光する。との場合あらかしめ補助陽 極26と陰極23間に直流電圧を印加し、補





助放電を生じさせておいても良い事は言うまでもない。 測光データは測光系に組込んだ分光器によつて測定した発光スペクトルと側光系の分光感度特性により放射パワーに換算を入力で除して放射効率を求める。 測定は第2回のような気体放電電光素子を9個含むパネルを試作し、 気体組成、 圧力を全く同じ条件とし、 管光体 なに電圧を 印加してたなった。





第 3 表

_	ガス	の種類	へリウムーキセノン。 (<i>He‐X</i> e)		アルゴンーキセノン (AャーX。)	へリウムークリプトン (妊ェーKャ)
	111 de 111	組成	X .: 2%	r.:10%	¥ . : 10%	K7:2%
	即 定 条 件	全圧力	1507077	8070 + +	207077	1507077
	Z n2 S i O4	: M n	1.00	1.00	1.00	1.00
盤	[(Yo.4 , Bo.6)0.9 7 T b0,0.3]2 O3	1.10	1.05	1.05	0.95
光	{ [(Yo,s , Gd	0.5)0.4 Bo.6]0.9 7 T bo.0 3 }2 G	1.00	1.05	1.15	1.00
体	[(Luo.4, Bo.	5) _{0.97} T b _{0.03}] ₂ O ₃	1.15	1.20	1.25	1.00
	[(Yo.4 , Bo.6)0.9 5 T b0.0 5]2 O3	1.00	1.05	1.10	0.95



第3の放射効率はそれぞれをn2 3:04:24n 後光体に対するデータに現代して、このでは、ないのではないのでは、ないのではないのでは、ない

第 4 表

後 光 体	相対放射効率
Zn2 SiU4:Mn	1.00
((Y _{0.75} , B _{0.25}) _{0.97} T _{b0.03}) ₂ U ₃	0.65
$[(Y_{0.25}, B_{0.75})_{0.97}, T_{b0.03}]_2 O_3$	0.65
$\{(Y_{0.75}, U_{d0.25})_{0.40}, B_{0.60}\}_{0.97}, T_{b0.03}\}_{2} U_{3}$	0.78
$\{\ (Y_{0.2\ 5}\ , G_{d0.7\ 5}\)_{0,4\ 0}\ B_{0.6\ 0}\)_{0.9\ 7}\ T_{b0.0\ 3}\ \}_2\ O_3$	0.84
((Gd0 4 , B0.6)0 9 7 T b0.0 3]2 O3	0.90
[(S _{c04} , H _{0.6}) _{0.97} T _{b0,03}] ₂ U ₃	0.70
$[(I_{n_{0.4}}, B_{0.6})_{0.9.7} I^{\circ}_{b_{0.0.3}}]_{2} U_{3}$	0.45
$\{(L_{a_{0.4}}, B_{0.6})_{0.97} \mid T_{b_{0.03}}\}_{2} U_{3}$	0.20
$\{(Y_{0,4}, B_{0,6})_{0.9.9.5} \mid T_{b_{0.0,0.5}}\}_2 U_3$	0.65
$\{(Y_{0.4}, B_{0.6})_{0.9.9} \mid T_{0.0.1}\}_2 U_3$	0.88
$(Y_{0,4}, B_{0,6})_{0,9} T_{b_{0,1}})_2 U_3$	0.52



第3図は本発明に用いられるテルビウム付 活硼酸塩整光体の発光色度を C I B 色度に関 上にプロットしたものである。本発明に光色 度は付活剤であるテルビウムである。依存するして、 度は付活剤であるテルビウムに依存するして、 であり、母体を構成する金属が変化しる。 その発光色度点はほとんど同位置(点4)に ある。第3図から明らかなよりに本発明に用 のたれるテルビウム付活硼酸塩を光体の発光 を度は色度密環上でも実用上充分な色相と彩度を有している。

た場合の相対放射効率を表わす。第4図から

活硼酸塩螢光体の一つである、その組成が [(Yo.4 ,Bo.6)1 -yTby]2 Us で表わされるテ ルビウム付活硼酸イツトリウム螢光体におけ るテルビウム付活量(y値)の変化に対する 気体放電発光素子の放射効率の変化を示すグ ラフである。 横軸は y 値を表わし、縦軸は Zn2 SiU4: Mn 螢光体の放射効率を 1.0 とし た場合の相対放射効率を表わす。第6図から 明らかなように y 雁の範囲が 0.003 ≦y≦ 0.1. の時に高い放射効率を示し、 0.0 1 5 ≦ y ≤ 0.0 5 の時に 1.0 以上の放射効率を示す。な お第6図はその組成が〔(Yo.4,Bo.6)1-y Tby]2 Ua である螢光体のy値と放射効率と の関係を示すグラフであるが、本発明に用い られる他の組成の螢光体についてもり値と放 射効率との関係は第6図とほぼ同じ結果が得 られた。

上述から明らかをように、本発明の気体放 電発光素子に用いられる、その組成が 明らかなように $0.25 \le z \le 0.75$ の範囲で 0.5 以上の放射効率を示し、 $0.35 \le z \le 0.70$ の範囲で 0.9 以上の放射効率を示す。 なお、 第4回はその組成が $\{(Y_{1-z},B_{z})_{0.97}$ $T_{b_{0.05}}\}_{20}$ である螢光体の z 値と放射効率 との関係を示すグラフであるが、本発明に用

いられる他の組成の螢光体についてもェ値と

放射効率との関係は第4図とほぼ同じ結果が

得られた。

藝頭 昭52-133091(7)

第6図は本発明に用いられるテルビウム付

明らかなようにェ値がいかなる値をとつても

 $(M_1 = x, B_x)_1 = yTby_2 U_3$

0.5 以上の放射効率を示す。

(但し、MはF、Gd、Da、Da、Bc およびFnのりちの少なくとも1つである)で表わされるテルビウム付活硼酸塩登光体において、y値およびz60の範囲はそれぞれ0.003 $\leq y \leq$ 0.1 および0.25 $\leq z \leq$ 0.75である。放射効率の点からより好ましいy60なよびz60の範囲はそれぞれ0.015 $\leq y \leq$ 0.05 および0.35 $\leq z \leq$ 0.70である。

造を示すものであり、外囲器74の内面に登 光体71が塗布されている。中央の2本の線 状電極72、73間に電圧を印加することに よつて放電し、その放電で生する紫外線が登 光体71を励起し、発光せしめる。

第8図はオーエンス・イリノイ社で開発された気体放電表示パネルの構造を示すものである。誘電体層 8 1 に被優されたマトリックス状電極線 8 2、8 3 間に交流電圧を印加し、両電模交叉部の空間に生ずる放電による紫外線放射により、両電極交叉部付近の誘電体層上に遂布された螢光体 8 4 を励起発光せしめる。8 5 かよび 8 6 は基板である。

第9図はパローズ社で開発された気体放電表示パネルの構造を示すもので、陽極92とこれに交叉する陰極93との間に直流電圧を印加する事により放電し、生ずる紫外線によって中間シート94のセル優に塗布された登光体95を励起発光せしめる。91 および97はそれぞれ前面ガラス板および背面カラ

3

パネルをつくることができる。

また本発明による気体放電発光素子において、グロー放電自体の可視発光も強い場合、その発光と本発明に用いられる後光体におる を発光との加法混色により色相および彩度を変えること、また本発明に用いられるを光 体を他の発光色を示す發光体と混合して用いるとにより、加法混色によって を定えるととにより、加法混色によって を記しているとにより、加法混色によって を記しているとにより、加法によって を記しているとにより、加法によって を記してある。

●本発明を実施することによつて、放射効率が高くかつ彩度の高い緑色光源を容易に実現できる。特にカラー画像を表示する気体放電表示パネルなどの発光素子として、放射効率なよび彩度の高い緑色原色の表示ができる等本発明の工業上の応用面は広い。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の気体放電発光素子に用い られたテルビウム付活硼酸塩養光体の励起ス ベクトルである。 特開 昭52-133091(8) ス板、96は補助電極である。なお、これらの表示素子および装置はいずれも一般によく知られている例であるが、本発明は放電素子の構造、螢光体の塗布場所については上記各例に限定されるものではない。

第2図は本発明の実験に用いた気体放電発 光案子の構造を示す一部拡大断面図である。

2 1 … 前面ガラス板 2 2 … 陽極

2 3 … 陰極 2 4 … 中間シート

2 5 … 螢光体 2 6 … 補助陽極

第3図は本発明の気体放電発光素子に用い られるテルビウム付活硼酸塩螢光体の発光色 度をUIB色度座標上に示すものである。

第4図は本発明の気体放電発光案子に用いられるテルビウム付活硼酸イントリウム登光体にかける硼素量(s 値)と気体放電発光素子の放射効率との関係を示すグラフである。

無 5 図は本発明の気体放電発光素子に用いられるテルビウム付活硼酸イントリウム・ガドリニウム酸光体におけるガドリニウム量(ェ 値) と気体放電発光素子の放射効率との関係を示すグラフである。

第6図は本発明の気体放電発光素子に用い られるテルビウム付活硼酸イツトリウム螢光 体におけるテルビウム量(y値)と気体放電



発光素子の放射効率との関係を示すグラフで ある。

第7図は二個放電管形式の豆ランプ状小型 光源の構造を示す縦断面図である。

7 1 … 餐光体

7 2 , 7 3 … 線状電極

7 4 … 外囲器

第8図、第9図は従来公知の気体放電表示 パネルの発光素子の構造を示す一部拡大断面 図である。

81…誘電体層 82.83…マトリック

ス状電極線 84… 螢光

85,86… 蒸板 91… 前面ガラス板

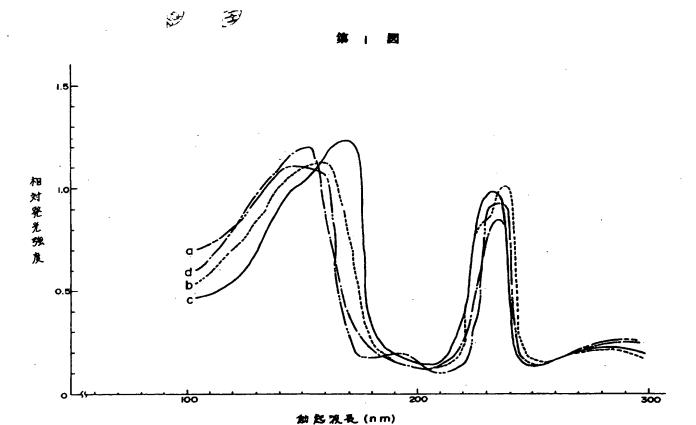
9 2 … 陽極 9 3 … 陰極

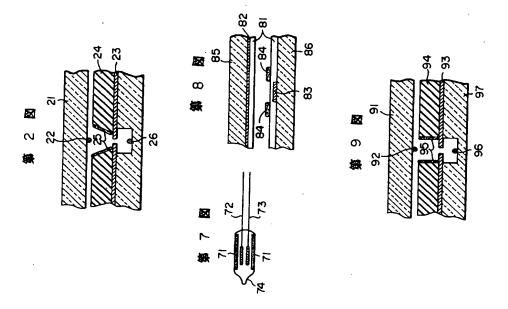
9 4 … 中間シート 9 5 … 螢光体

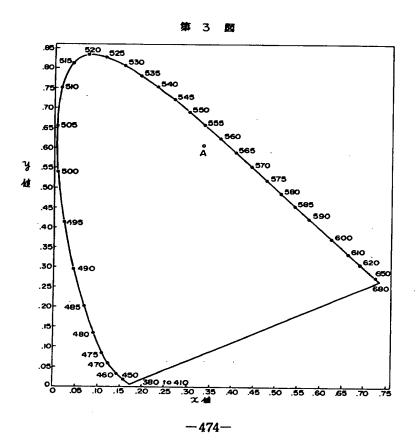
9 6 … 補助電極 9 7 … 背面ガラス板

特許出願人 大日本強料株式会社 日本放送協会

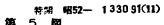
代 理 人 弁理士 柳 田 征 史 外 1 名

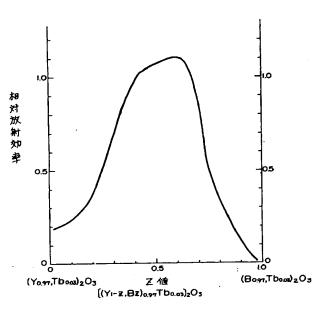


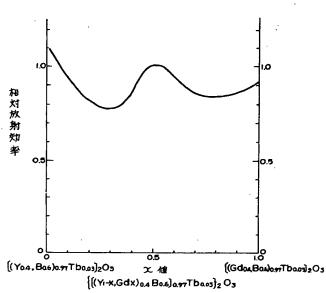


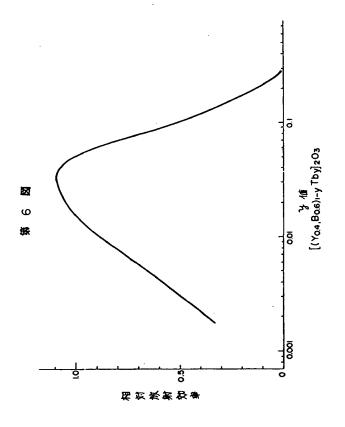












第1頁の続き

同

⑩発 明 者 豊永隆弥

東京都世田谷区砧一丁目10番11 号 日本放送協会総合技術研究 所内

小島健博

東京都世田谷区砧一丁目10番11 号 日本放送協会総合技術研究

所内

切出 願 人 日本放送協会

東京都渋谷区神南二丁目2番1号